

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 857.214

Classification internationale



1.286.151

C 08 g

Procédé de fabrication de compositions pigmentées à base de polyamides.

Société dite : BRITISH NYLON SPINNERS LIMITED résidant en Grande-Bretagne.

Demandé le 29 mars 1961, à 16^h 18^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 22 janvier 1962.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 9 de 1962.)

(2 demandes de brevets déposées en Grande-Bretagne les 29 mars 1960 et 13 mars 1961, sous le n° 10.983/60, au nom de la demanderesse.)

La présente invention concerne la fabrication de compositions pigmentées comprenant des polyamides à bas poids moléculaire, et plus particulièrement de telles compositions qui sont exemptes d'agents de dispersion.

Depuis l'apparition des polyamides linéaires à poids moléculaire élevé, par exemple l'adipamide de poly-hexaméthylène (connue couramment sous le nom « Nylon » et obtenue à partir de l'adipate d'hexaméthylène diammonium) et leur utilisation comme fibres dans l'industrie des textiles, il a été nécessaire d'incorporer dans lesdites polyamides des pigments comprenant à la fois des pigments blancs, par exemple l'oxyde de titane, dans le but de délustrer les fibres, et des pigments colorés, par exemple le noir de carbone, pour une coloration en masse.

Pour diverses raisons dont l'une est la nécessité d'éviter d'altérer les bonnes propriétés physiques des fibres de polyamides et dont une autre est d'éviter le blocage des fibres par la polyamide fondue pendant le traitement, il est important que les particules du pigment incorporé soient de très petite dimension, qu'elles contiennent relativement peu d'agrégat et ne soient pas susceptibles de flocculer et de se séparer. On peut dire que le problème consistant à fournir de telles compositions pigmentées n'a pas encore été résolu de façon tout-à-fait satisfaisante.

Toutefois, on a découvert maintenant que l'on peut obtenir d'excellentes dispersions de particules d'oxyde de titane en les mélangeant avec une solution aqueuse d'un sel de polyméthylène diammonium, par exemple l'adipate d'hexaméthylène diammonium qui a été polymérisé dans une faible mesure en chauffant brièvement aux températures de formation de polyamides sous pression, et en broyant le mélange. Pour que la dispersion soit satisfaisante, il est essentiel que le degré de polymérisation soit compris entre 1,15 et 1,37, et qu'on

n'opère pas en présence d'une trop grande quantité d'eau, car autrement la viscosité du mélange est trop faible. Telle que mesurée à l'aide d'un viscosimètre Redwood, la viscosité doit être d'au moins 90 secondes. En fait, il est avantageux que le mélange soit aussi rigide que possible tout en permettant de l'appliquer et de le broyer de façon satisfaisante.

Par conséquent, l'invention concerne un procédé de fabrication de compositions pigmentées, consistant à pomper une solution aqueuse d'un sel de polyméthylène diammonium d'un acide alpha, oméga-dicarboxylique aliphatique, sel qui contient de 8 à 24 atomes de carbone, à travers un tube sous pression à une température de formation de polyamide sous une pression suffisante pour empêcher le dégagement de la vapeur d'eau pendant un temps tel que le prépolymère ainsi formé et le sel restant correspondent ensemble à un degré de polymérisation compris entre 1,15 et 1,37, à faire passer facultativement la solution du prépolymère ainsi obtenue à travers une section refroidie du tube sous pression, à laisser la solution prépolymère s'échapper du tube sous pression par l'intermédiaire d'un ajutage ou d'une soupape de façon que la pression diminue brusquement et qu'il se produise simultanément un refroidissement et une évaporation de l'eau, la détente étant sensiblement adiabatique, à éliminer une quantité supplémentaire d'eau par application de chaleur, si nécessaire, de façon que la solution prépolymère ainsi obtenue présente une viscosité de Redwood d'au moins 90 secondes, à mélanger avec un pigment et à broyer.

Comme exemples de sels appropriés de polyméthylène diammonium destinés à être utilisés dans le présent procédé, on peut citer :

- L'adipate d'hexaméthylène diammonium;
- Le sébaçate d'hexaméthylène diammonium;
- L'adipate d'octaméthylène diammonium;

L'adipate de dècaméthylène diammonium;
Le sébaçate de pentaméthylène diammonium;
L'adipate de dodècaméthylène diammonium.

On peut avantageusement utiliser une solution aqueuse concentrée du sel, et pour augmenter la solubilité du sel on peut chauffer la solution. Dans le cas de l'adipate d'hexaméthylène diammonium, par exemple, 70 parties en poids du sel sont solubles dans 30 parties en poids d'eau de façon à constituer une solution contenant 70 % en poids de sel à 111 °C. La concentration de la solution du sel est de préférence comprise entre 45 et 75 % en poids. Il est évident que le refroidissement facultatif susmentionné ne doit pas être suffisamment énergique pour provoquer la solidification de la solution du prépolymère.

On peut avoir recours à de nombreux pigments qui sont de préférence à l'état finement divisé, par exemple :

Anatase (oxyde de titane);
Noir de carbone;
Oxyde ferrique;
Carbonate de plomb;
Sulfate de baryum.

On remarquera qu'on n'utilise pas d'agent de dispersion dans les présentes compositions. On peut commodément effectuer le broyage par exemple dans un broyeur colloïdal ou un broyeur à boulets.

Les compositions pigmentées de la présente invention constituent de bonnes dispersions stables pourvu que la concentration du pigment ne dépasse pas celle de la polyamide présente. Les agrégats existants sont peu nombreux et relativement mous. Ils peuvent être éliminés en filtrant les dispersions, par exemple à travers de l'alumine qui a une finesse telle qu'elle passe à travers un tamis ayant 130 mailles par 25 mm. Ainsi, on peut commodément emmagasiner ces compositions pigmentées et les transporter facilement par des canalisations. En outre, elles conviennent admirablement comme sources de pigment dispersé pour être utilisées dans la fabrication des polyamides étant donné qu'elles comprennent un pigment, une matière formant des polyamides et de l'eau.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif mais non limitatif de l'invention, et les parties ainsi que les pourcentages sont en poids.

Exemple 1. — On pompe une solution aqueuse contenant 60 % d'adipate d'hexaméthylène diammonium à travers un tube sous pression consistant en un tube en acier inoxydable de 7,5 m ayant un diamètre interne de 4,85 mm et chemisé pour être chauffé à 260 °C, la solution pouvant s'échapper à travers une soupape de sûreté fonctionnant à une pression de 66 kg/cm².

La solution prépolymère ainsi obtenue contient 38 % d'eau. Le sel et le prépolymère qu'elle

contient correspondent à un degré de polymérisation de 1,34. La viscosité Redwood de ladite solution est de 1 000 secondes.

On broie 9 parties de la solution prépolymère ci-dessus et 2 parties d'anatase finement divisé avec 9 parties d'eau pendant 2 heures dans un broyeur à boulets. La dispersion ainsi obtenue ne présente aucun signe de dépôt au bout de 24 heures. On peut l'utiliser de la façon suivante pour pigmenter l'adipamide de polyhexaméthylène.

On dissout 94 parties d'adipate d'hexaméthylène diammonium dans 47 parties d'eau et les verse dans un autoclave chauffé à 290 °C. On laisse monter la pression jusqu'à 17,5 kg/cm². 50 minutes plus tard, on admet la dispersion ci-dessus de l'anatase (20 parties) à travers un sas à pression. Lorsque la température de la masse de polymérisation atteint 245 °C, on relâche progressivement la pression pendant 40 minutes jusqu'à ce qu'elle tombe à la pression atmosphérique. On porte alors la température à 280 °C et l'y maintient pendant 30 minutes. On constate que l'anatase est parfaitement dispersée dans l'adipamide de polyhexaméthylène ainsi obtenue.

Exemple 2. — On pompe une solution aqueuse contenant 60 % d'adipate d'hexaméthylène diammonium à travers un tube sous pression à 260 °C, comme décrit dans l'exemple 1, puis on la fait passer à travers un serpentín de refroidissement plongé dans de l'eau bouillante. On laisse la solution refroidie s'échapper à travers une soupape de détente fonctionnant à une pression de 66 kg/cm².

Le sel et le prépolymère de la solution ainsi obtenue correspondent à un degré de polymérisation de 1,34; la solution contient 38 % d'eau.

On broie 9 parties de la solution de prépolymère ci-dessus et 2 parties de l'anatase finement divisée avec 9 parties d'eau pendant 2 heures dans un broyeur à boulets. La dispersion ainsi obtenue ne présente aucun signe de dépôt au bout de 24 heures. On peut l'utiliser pour pigmenter l'adipamide de polyhexaméthylène comme décrit dans l'exemple 1.

Exemple 3. — On mélange 8 parties d'une solution de prépolymère obtenue comme décrit dans l'exemple 2, 10 parties d'eau, et 2 parties de noir de carbone au moyen d'un agitateur à grande vitesse. On broie alors le mélange aux boulets pendant 2 heures. La dispersion ainsi obtenue ne présente aucun signe de dépôt au bout de 24 heures.

RÉSUMÉ

A. Procédé de fabrication de compositions pigmentées, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1° Il consiste à pomper une solution aqueuse d'un sel de polyméthylène diammonium d'un acide

alpha, oméga-dicarboxylique aliphatique, sel qui contient de 8 à 24 atomes de carbone, à travers un tube sous pression à des températures de formation de polyamide sous une pression suffisante pour empêcher le dégagement de la vapeur d'eau pendant un temps tel que le prépolymère ainsi formé et le sel restant correspondent ensemble à un degré de polymérisation compris entre 1,15 et 1,37, à faire passer facultativement la solution du prépolymère ainsi obtenue à travers une section refroidie du tube sous pression, à laisser la solution prépolymère s'échapper du tube sous pression par l'intermédiaire d'un ajutage ou d'une soupape de façon que la pression diminue brusquement et qu'il se produise simultanément un refroidissement et une évaporation de l'eau, la détente étant sensiblement adiabatique, à éliminer une quantité sup-

plémentaire d'eau par application de chaleur, si nécessaire, de façon que la solution prépolymère ainsi obtenue présente une viscosité de Redwood d'au moins 90 secondes, à mélanger avec un pigment et à broyer;

2° La concentration de la solution du sel est comprise entre 45 et 75 % en poids;

3° Le sel de polyméthylène diammonium est l'adipate d'hexaméthylène diammonium.

B. A titre de produit industriel nouveau, les compositions pigmentées obtenues par un procédé suivant le paragraphe A.

Société dite :
BRITISH NYLON SPINNERS LIMITED

Par procuration :
SIMONNOT, RINNY & BLUNDELL